



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 26 416 A1** 2004.01.08

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 26 416.3**  
(22) Anmeldetag: **13.06.2002**  
(43) Offenlegungstag: **08.01.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08F 8/32**  
**C08F 283/06, A61K 7/06, C08G 65/48**

(71) Anmelder:  
**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE**

(72) Erfinder:  
**Wood, Claudia, Dr., 69469 Weinheim, DE; Angel,  
Maximilian, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;  
Chrisstoffels, Lysander, Dr., 67117 Limburgerhof,  
DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamine und deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiaminen in kosmetischen Formulierungen. Umfasst sind ferner modifizierte Polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamine, insbesondere kationische Polymerisate sowie Verfahren zu deren Herstellung.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiaminen in kosmetischen Formulierungen. Umfasst sind ferner modifizierte Polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamine, insbesondere kationische Polymerisate sowie Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamine – wie beispielsweise die Verbindungen unter der Bezeichnung TETRONIC® und TETRONIC® R der BASF Corporation, USA, sind bekannt (US 2,979,528). Beschrieben ist ferner ihre Verwendung als Detergens zur Reinigung von Oberflächen.

[0003] Verschiedene Polymerisate, die durch Polymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren in Gegenwart von Polyethylenglykolen (PEG) hergestellt werden, sind beschrieben (DE-A 29 24 663, US 4,380,600, EP-A 0 183 466, EP-A 1 0 880 548, DE 195 21 096 A1, EP-A 1 123 942, DD 117 326, WO 00/49998). Dabei wird PEG meist nur als Dispergierungsmittel im Rahmen einer Wasser-in-Wasser ("W/W")-Emulsionspolymerisation eingesetzt.

[0004] US 3,030,326 beschreibt Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymeren durch Umsetzung von Vinylacetat in Gegenwart von Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiaminen. Radikalisch polymerisierbare Monomere mit quaternärem Stickstoff werden nicht als Edukt genannt. Als Verwendung für die beschriebenen Polymere ist die Verwendung als Zusatzstoff für Farben genannt.

[0005] US 3,321,554 beschreibt die radikalische Polymerisation von Maleinsäuredibutylester in Gegenwart von bestimmter Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (Beispiel 12). Eine Verwendung für besagte Polymere ist nicht angegeben.

[0006] DE 1 111 394 beschreibt Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymeren durch Umsetzung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren wie Acrylnitril, Methacrylnitril oder Acrylamid in Gegenwart von Polyethylenglykolen. Als Polyethylenglykol sind auch Polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamine genannt (Spalte 4, Z. 56f.). Radikalisch polymerisierbare Monomere mit quaternärem Stickstoff werden nicht als Edukt genannt. Als Verwendung für die beschriebenen Polymere sind die Verwendung als Emulgator, Schutzkolloid und Textilhilfsmittel genannt.

[0007] US 4,861,583 beschreibt Verfahren der "trockenen Dauerwelle". Als Inhaltsstoff der entsprechend eingesetzten Formulierungen wird Tetronic® 1508 Block Copolymer genannt (Beispiel 9).

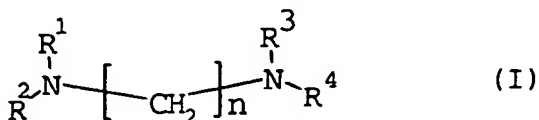
[0008] Für die Konditionierung und Festigung von keratinösen Substanzen wie Haar, Nägel und Haut werden seit Jahren auch synthetische Polymere eingesetzt. Anforderungen an Haarkonditionierungsmittel sind z.B. eine starke Reduktion der erforderlichen Kämmkraft im nassen wie auch im trockenen Haar, gute Entwirrung beim ersten Durchkämmen (englisch: "Detangling") und gute Verträglichkeit mit weiteren Formulierungskomponenten. Anforderungen an Haarfestigerharze sind z.B. eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit weiteren Formulierungskomponenten. Schwierigkeiten bereitet die Kombination verschiedener Eigenschaften. So zeigen Polymere mit guten Festigungseigenschaften oftmals geringe Elastizitäten, so dass bei mechanischer Beanspruchung der Frisur die Festigungswirkung durch Schädigung des Polymerfilm oft erheblich beeinträchtigt wird. Zudem werden synthetische Polymere in kosmetischen Formulierungen, die Pigmente oder kosmetisch wirksame Aktivkomponenten enthalten, als Verträglichkeitsvermittler zur Erreichung einer homogenen, stabilen Formulierung eingesetzt.

[0009] Trotz der umfangreichen Bemühungen besteht nach wie vor Verbesserungsbedarf bei Polymeren zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtigkeit, guter Auswaschbarkeit und gutem Griff des Haares. Der Verbesserungsbedarf besteht ebenso bei Polymeren zur Erzeugung von gut kämmbarem, entwirrbarem Haar und zur Konditionierung von Haut und Haar in ihren sensorisch erfassbaren Eigenschaften wie Griff, Volumen, Handhabbarkeit usw. Ferner sind klare wässrige Zubereitungen dieser Polymere wünschenswert, die sich demnach durch eine gute Verträglichkeit mit anderen Formulierungsbestandteilen auszeichnen.

[0010] Es bestand demnach die Aufgabe, neue Polymere für insbesondere haarkosmetische Formulierungen bereitzustellen, die einerseits der Frisur eine starke Festigung bei gleichzeitig hoher Elastizität und andererseits dem Haar eine gute Kämmbarkeit bei gleichzeitig voluminösem Aussehen verleihen und mit Wasser klare Zubereitungen ergeben.

[0011] Die Aufgabe wird durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate gelöst.

[0012] Ein erster Gegenstand betrifft die Verwendung von – gegebenenfalls modifizierten – Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiaminen (b), der allgemeinen Formel I:



wobei n einen Wert von 1 bis 6 annehmen kann und die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Polyoxyalkylen-Reste darstellen, die mindestens eine Struktureinheit enthalten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-,

$-(\text{CH}_2)_3\text{-O-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R}^9)\text{-O-}$  und  $-\text{CH}_2\text{-CHOR}^{10}\text{-CH}_2\text{-O-}$ , mit  
 $\text{R}^9$   $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl;

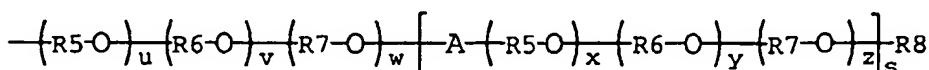
$\text{R}^{10}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl,  $\text{R}^9\text{-C(=O)-}$ ,  $\text{R}^9\text{-NH-C(=O)-}$ ,

in konditionierenden oder haarfestigenden haarkosmetischen Formulierungen.

[0013] "Konditionierende oder haarfestigende haarkosmetische Formulierungen" meint bevorzugt Haarkuren, Haarschäume (engl. Mousses), (Haar)gele, Haarsprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoos, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Haarfarbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner oder Festigerlotionen. Besonders bevorzugt sind dabei konditionierende Haarshampoos, Conditioner. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert werden.

[0014] In Bezug auf Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (b) der allgemeinen Formel I ist n bevorzugt gleich zwei. Die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  können unterschiedlich oder – bevorzugt – gleich sein. Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um Homopolymere als auch um statistische Copolymere und Blockcopolymere handeln.

[0015] Bevorzugt Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  ausgewählt aus Polyoxyalkylen-Resten der allgemeinen Formel II:



(II)

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

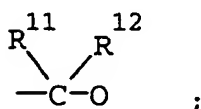
$\text{R}^5$  bis  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander für  $-(\text{CH}_2)_2\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_4\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R}^9)\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CHOR}^{10}\text{-CH}_2\text{-}$ ;

$\text{R}^8$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl,  $\text{R}^9\text{-C(=O)-}$ ,  $\text{R}^9\text{-NH-C(=O)-}$ ; bevorzugt Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{R}^9\text{-C(=O)-}$ ,  $\text{R}^9\text{-NH-C(=O)-}$ ;

$\text{R}^9$   $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl; bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl;

$\text{R}^{10}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl,  $\text{R}^9\text{-C(=O)-}$ ,  $\text{R}^9\text{-NH-C(=O)-}$ ; bevorzugt Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{R}^9\text{-C(=O)-}$ ,  $\text{R}^9\text{-NH-C(=O)-}$ ;

$\text{A-C(=O)-O-}$ ,  $\text{-C(=O)-B-C(=O)-O-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-B-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-O-}$ ,  $\text{-C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O-}$ ,



$\text{B-(CH}_2)_t\text{-}$ , Arylen, ggf. substituiert;

$\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Hydroxyalkyl, Benzyl oder Phenyl;

s 0 bis 1000; bevorzugt 0

t 1 bis 12;

u 1 bis 5000; bevorzugt 2 bis 2000

v 0 bis 5000; bevorzugt 2 bis 2000

w 0 bis 5000; bevorzugt 0 bis 2000

x 0 bis 5000;

y 0 bis 5000;

z 0 bis 5000.

[0016] Ganz besonders bevorzugt werden als Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  solche der allgemeinen Formel II in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^5$  bis  $\text{R}^7$   $-(\text{CH}_2)_2\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_4\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R}^9)\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CHOR}^{10}\text{-CH}_2\text{-}$ ;

$\text{R}^8$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  $\text{R}^9\text{-C(=O)-}$ ,  $\text{R}^9\text{-NH-C(=O)-}$ ;

$\text{R}^9$   $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ;

$\text{R}^{10}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  $\text{R}^9\text{-C(=O)-}$ ,  $\text{R}^9\text{-NH-C(=O)-}$ ;

s 0;

u 5 bis 500;

v 5 bis 500;

w 0.

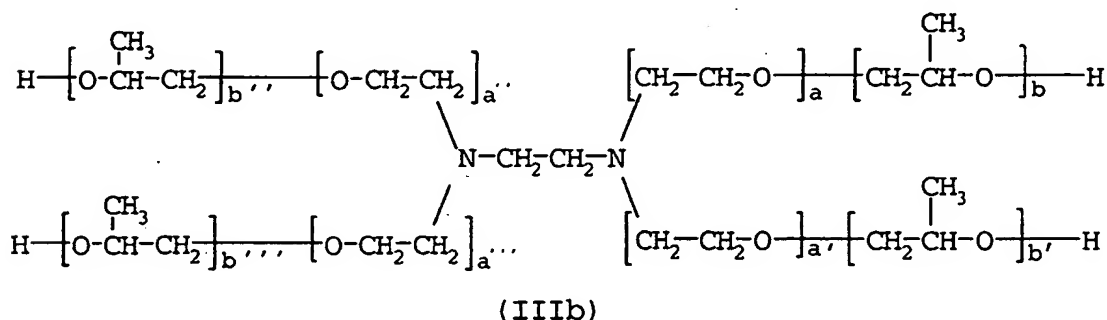
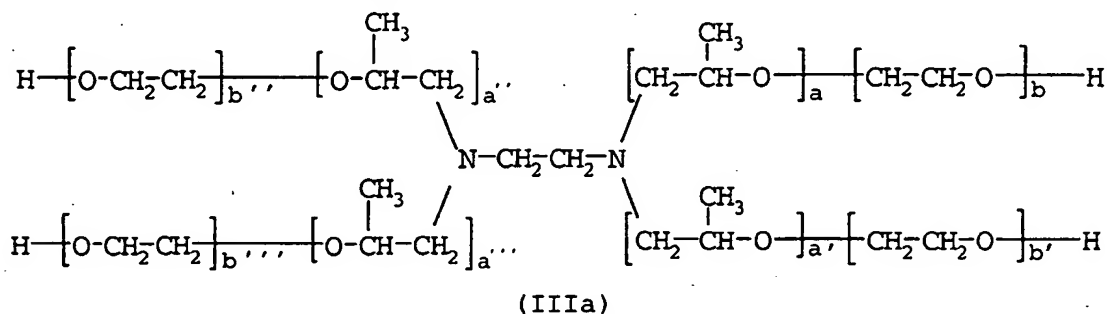
[0017] Bevorzugt können als Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  sowohl Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und weiteren Alkylenoxiden als auch Polyglycerin verwendet werden.

[0018] Als Alkylreste für  $\text{R}^8$  bis  $\text{R}^{10}$  seien verzweigte oder unverzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dime-

thylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

[0019] Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-, besonders bevorzugt C1- bis C<sub>6</sub>-Alkylketten genannt.

[0020] Bei den Polyoxyalkylen-Resten handelt es sich am meisten bevorzugt um ein Homopolymerisat von Ethylenoxid oder um ein Blockcopolymerisat von Ethylenoxid/Propylenoxid mit einem Molekulargewicht unter 100000 g/mol vorzugsweise unter 20000 g/mol. Die Blöcke können in der Form A-B oder B-A oder B-A-B oder A-B-A oder anderen Kombinationen vorliegen. Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der allgemeinen Formel I ausgewählt aus Blockcopolymeren der allgemeinen Formel IIIa oder IIIb



wobei die Indizes  $a, a', a'', b, b', b''$  und  $b'''$  jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 1 und 1000, bevorzugt, besonders bevorzugt einen Wert zwischen 2 und 100 annehmen können.

[0021] Als Blockcopolymere der allgemeinen Formel IIIa bzw. IIIb sind Verbindungen der TETRONIC® bzw. TETRONIC® R Klassen der BASF Corporation, USA, bevorzugt. Besonders bevorzugt sind diejenigen, die bei Raumtemperatur einen flüssigen Aggregatzustand aufweisen. Hierbei sind beispielhaft jedoch nicht einschränkend die TETRONIC® R Verbindungen 90R1, 90R4, 70R1, 70R4, 50R1 und 50R4 als auch die TETRONIC® Verbindungen 901, 701, 702, 704, 504 und 304 zu nennen. Verfahren zur Herstellung besagter TETRONIC® Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in US 2,979,528.

[0022] Die endständigen Hydroxylgruppen der auf Basis von Polyalkylenoxiden hergestellten Polyoxyalkylen-Reste sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen, wie beispielsweise Mono-, Di-, Tri- oder Polyalkoholen, einer Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> verethert bzw. verestert und gegebenenfalls vernetzt werden oder mit Isocyanaten, Diisocyanaten oder Triisocyanaten zu Urethanen umgesetzt und gegebenenfalls vernetzt werden.

[0023] Das mittlere Molekulargewicht der polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (b) liegt im Bereich kleiner 4000000, bevorzugt im Bereich von 600 bis 400000, besonders bevorzugt im Bereich von 1200 bis 100000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1600 bis 30000, am meisten bevorzugt im Bereich 1800 bis 19000.

[0024] Homopolymere aus Ethylenoxid oder Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sind besonders als Polyoxyalkylen-Reste bevorzugt, wobei das molare Verhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid bevorzugt in einem Bereich von 1:9 bis 9:1 liegt. Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 9 bis 99 mol-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylenoxid 10 bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in Betracht. Ge-

eignet sind beispielsweise Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 10 bis 99 mol-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 90 mol-% und der Anteil an Butylenoxid in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%.

[0025] "Gegebenenfalls modifiziert" meint in Bezug auf die Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine allgemein, dass diese durch weitere Umsetzungen in Struktur und/oder Eigenschaften verändert werden können. Derartige Umsetzungen umfassen beispielhaft jedoch nicht einschränkend die Umsetzung von Polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiaminen

- a) mit Isocyanaten wie beispielsweise aliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat zu Polyurethanen,
- b) mit Phosgen oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat zu Polycarbonaten,
- c) mit aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren (z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure) zu Polyestern.

[0026] Ganz besonders bevorzugt meint "gegebenenfalls modifiziert" in Bezug auf die Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine eine radikalische Polymerisation radikalisch-polymerisierbarer Monomere in Gegenwart besagter Polyoxyalkylen-substituierter Alkylendiamine.

[0027] Bevorzugt umfassen die besagten radikalisch polymerisierbaren Monomere mindestens ein quaternären Stickstoff enthaltendes radikalisch polymerisierbares Monomer.

[0028] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft insofern Polymerisate, erhältlich durch Polymerisation von

- mindestens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer
- in Gegenwart von mindestens einem Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamin (b).

[0029] Das radikalisch polymerisierbare Monomer kann dabei bevorzugt ausgewählt sein aus der Gruppe der Monomeren (a1), (a2), (a2'), (c) und (d) entsprechend den unten gegebenen Definitionen.

[0030] Bevorzugte Polymerisate umfassen kationische Polymerisate, erhältlich durch Polymerisation von mindestens einem quaternären Stickstoff enthaltenden radikalisch polymerisierbaren Monomer (a1) und/oder einem direkten Vorprodukt (a2) desselben in Gegenwart von mindestens einem polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamin (b) und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C, wobei bei Verwendung eines Vorproduktes (a2) dieses im Anschluss an oder während der Polymerisation zumindest teilweise in eine Verbindung mit quaternärem Stickstoff (a2') umgesetzt wird.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gew.-%.

[0032] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1), (a2') und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1.

[0033] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine radikalisch polymerisierbares Monomer in Gegenwart von Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiaminen (b) polymerisiert wird.

[0034] Besonders bevorzugt sind Verfahren, bei denen mindestens ein kationisches, quaternäres radikalisch polymerisierbares Monomer (a1) und/oder einem direkten Vorprodukt (a2) desselben in Gegenwart von mindestens einem polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamin (b) und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C, polymerisiert wird, wobei bei Verwendung eines Vorproduktes (a2) dieses im Anschluss an oder während der Polymerisation zumindest teilweise in eine Verbindung mit quaternärem Stickstoff (a2') umgesetzt wird.

[0035] Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1) und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1.

[0036] Weiterhin bevorzugt beträgt der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gew.-%.

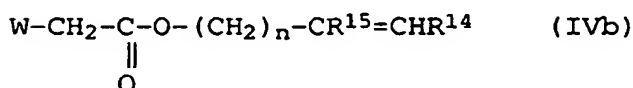
[0037] Die erfindungsgemäßen Polymerisate weisen eine hervorragende Trocken- und Nasskämmbarkeit der

mit ihnen behandelten Haare auf. Weitere Vorteile sind unter anderem der weiche Griff und die antistatischen Eigenschaften der damit behandelten Oberflächen wie Textilien, Haar, Haut, Papier, Faser- und Vliesmaterialien, aber auch anderen Oberflächen. Pigmenthaltige oder Zubereitungen mit kosmetisch wirksamen Aktivkomponenten werden durch die Polymerisate stabilisiert. Ein weiterer Vorteil ist, dass mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten wässrige Zusammensetzungen wie Haarshampoos und Waschgele klar formuliert werden können. Darüberhinaus können die Polymerisate verwendet werden in Form von wässrigen oder wässrig/alkoholischen Lösungen, als wässrige Emulsion, Mikroemulsion, Dispersion, opaque oder transparente Gele oder Aerosole.

[0038] Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate kann es während der Polymerisation zu einer Pfropfung auf die polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (b) kommen, was zu den vorteilhaften Eigenschaften der Polymerisate führen kann. Je nach Pfropfungsgrad sind unter den erfindungsgemäß verwendeten Polymerisaten sowohl reine Pfropfpolymerisate als auch Mischungen der o.g. Pfropfpolymerisate mit ungepfropften polyoxyalkylenhaltigen Verbindungen und Homo- oder Copolymerisaten der Monomeren (a1) und gegebenenfalls (a2), (c) und (d) zu verstehen. Es sind jedoch auch andere Mechanismen als Pfropfung vorstellbar, die diese veränderten, vorteilhaften Eigenschaften bedingen können.

[0039] Für die Polymerisation in Gegenwart der polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (b) werden als Komponente (a1) radikalisch polymerisierbare Monomere mit mindestens einem quaternärem Stickstoff eingesetzt. Quaternärer Stickstoff meint im Rahmen dieser Erfindung Stickstoff, an den vier organische Reste kovalent gebunden sind. Beispielhaft seien als geeignete Monomere mit einem quaternären Stickstoff zu nennen:

1) Quaternäre Vinylamine der allgemeinen Formeln (IVa) und (IVb) sowie deren Salze:

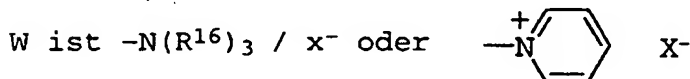


wobei gilt:

$R^{14}$  und  $R^{15}$  sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$  linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl. Bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

$n$  ist 0, 1 oder 2,

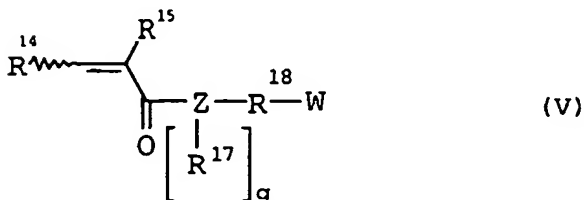
+



wobei die Reste  $R^{16}$  identisch oder verschieden ausgewählt werden können aus der Gruppe bestehend aus  $C_1$ - $C_{40}$  linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl,  $C_1$ - $C_{10}$  linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl, bevorzugt sind Methyl, Ethyl und n-Propyl,

$X^-$  ist ein Anion, bevorzugt ein Anion das kosmetisch verträglich ist. Bevorzugt sind als Anion Acetat, Methylsulfat oder Halogenid wie insbesondere Chlorid oder Bromid.

2) Quaternäre N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate und quaternäre N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylamide und -methacrylamide der allgemeinen Formel (V) sowie deren Salze.



wobei  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $W$  die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel IVa und IVb haben, und

$R^{17}$  = Wasserstoff oder Methyl,

$R^{18}$  = Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl, bevorzugt  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $CH_2-CH(OH)-CH_2$

$g = 0$  oder 1

Z = Stickstoff für g = 1 oder Sauerstoff für g = 0

Die erfindungsgemäß umfassten Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino monosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylaminodisubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylamino-gruppen von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigt-kettigen, oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind.

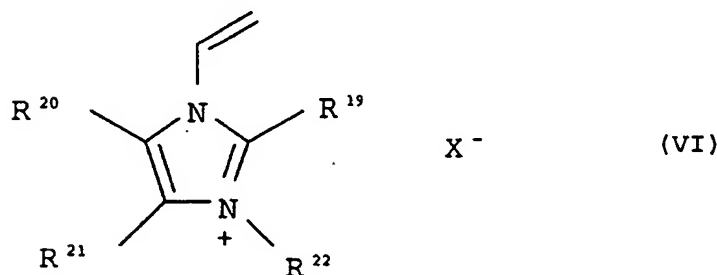
Bevorzugte Monomere der Formel (V) sind die Salze von N,N,N-Trimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylamino-octyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminododecyl(meth)acrylat.

Ferner sind bevorzugt die Salze von N-[3-(Trimethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Trimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(Trimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Trimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(Triethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Triethylamino)propyl]acrylamid.

Weiterhin bevorzugt sind (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

Ganz besonders bevorzugt sind N,N,N-Trimethylaminoethylmethacrylat und N-[3-(Trimethylamino)propyl]methacrylamid.

3) Quaternäre N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel (VI) sowie deren Salze,



wobei

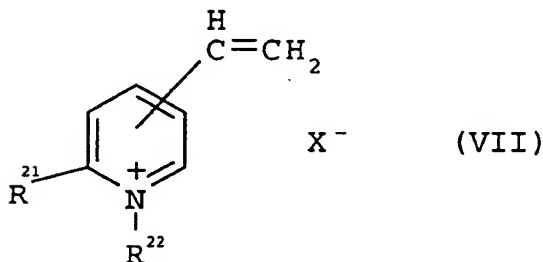
R<sup>19</sup> bis R<sup>21</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

R<sup>22</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

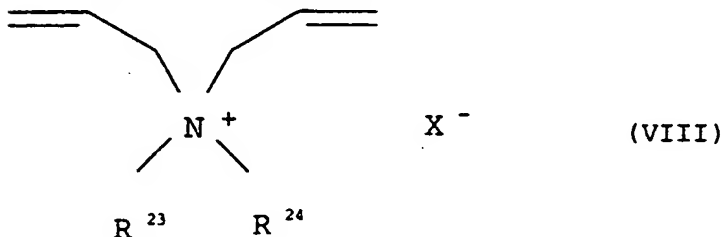
und X<sup>-</sup> für ein Anion steht, bevorzugt ein Anion das kosmetisch verträglich ist. Bevorzugt sind als Anion Acetat, Methylsulfat oder Halogenid wie insbesondere Chlorid oder Bromid.

Besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat.

4) Quaternäre Vinylpyridine der allgemeinen Formel (VII) sowie deren Salze, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> und X<sup>-</sup> die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel VI haben.



5) Weitere geeignete Monomere sind Diallylamine der allgemeinen Formel (VIII) sowie deren Salze



wobei R<sup>23</sup> und R<sup>24</sup> jeweils und unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkyl sein können und X<sup>-</sup> die gleiche

Bedeutung wie in Formel (VI) hat. Besonders bevorzugt ist N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid.

[0040] Selbstverständlich können auch Mischungen der verschiedener Monomeren (a1) aus den oben genannten Gruppen miteinander (und ggf. weiteren Monomeren) polymerisiert werden.

[0041] Besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallyl-ammoniumchlorid, sowie Mischungen der vorgenannten. Ganz besonders bevorzugt sind für (a1) Mischungen aus 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallyl-ammoniumchlorid.

[0042] Direkte Vorprodukte (a2) für die Komponente (a1) umfasst allgemein all solche radikalisch polymerisierbaren Monomere, die durch eine Umsetzung in ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit einem quaternären Stickstoff umgesetzt werden können. Für die infolge erhaltenen Verbindungen (a2') gelten die gleichen Definitionen wie sie oben für (a1) gegeben sind. Für die als direkte Vorprodukt für (a1) in Frage kommende Komponente (a2) seien folgende radikalisch polymerisierbare Monomere bevorzugt genannt:

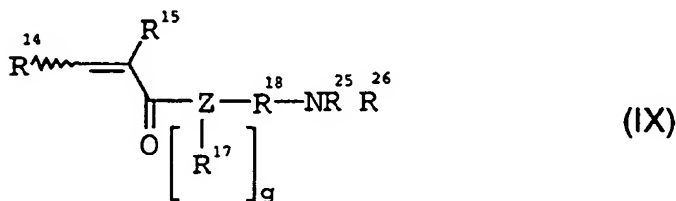
#### 1) Ungesättigte primäre, sekundäre oder tertiäre Amine

[0043] Die zu den erfindungsgemäßen Polymerisaten führende Quaternisierung der Amine kann beispielsweise durch Umsetzung der in den Monomeren (a2) enthaltenen Aminogruppen mit Alkylhalogenide mit vorzugsweise 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe realisiert werden. Besonders bevorzugt werden ein gesetzt Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, wie insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Andere zur Quaternisierung geeignete Agentien umfassen Dialkylsulfate wie insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Eine Quaternisierung basischer Aminogruppen kann ferner mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxide oder Propylenoxide in Gegenwart von Säuren realisiert werden. Am meisten werden als Agentien für die Quaternisierung eingesetzt: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

[0044] Ferner ist eine Umsetzung mit quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (XIII) möglich (s.u.)

[0045] Beispielhaft jedoch nicht einschränkend seien für die als Monomere (a2) geeigneten Amine zu nennen:

a) Aminoalkylacrylate- und -methacrylate und Aminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (IX)



wobei für R<sup>14</sup> bis R<sup>18</sup> die für Formel (V) gegebenen Definitionen gelten und R<sup>25</sup> bzw. R<sup>26</sup> jeweils und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Formyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl. Bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl und Benzyl.

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino monosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylaminodisubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigt-kettigen, oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

Bevorzugte Comonomere der Formel (IX) sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoheptyl(meth)acrylat, N,N-dimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat.

Ferner sind bevorzugt N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(Dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(Diethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Diethylamino)propyl]acrylamide.

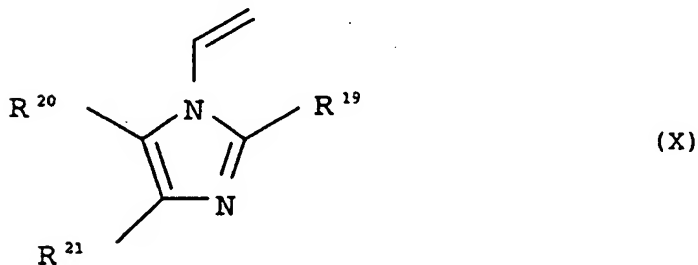
Ganz besonders bevorzugt sind N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-Methylaminoethylmethacrylat, N-[3-(Methylamino)propyl]methacrylamid, Aminoethylmethacrylat und N-[3-aminopropyl]methacrylamid.

Bevorzugt erfolgt bei den obengenannten Monomeren eine Quaternisierung unter Verwendung Methylchlorid



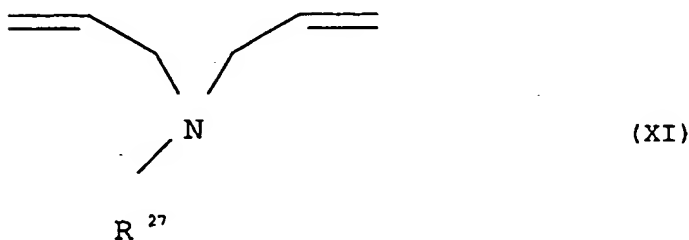
rid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

b) N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel X, wobei für  $R^{19}$  bis  $R^{21}$  unabhängig voneinander die für Formel (VI) gegebenen Definitionen gelten.



Besonders bevorzugt sind N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol und eine Quaternisierung mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

c) Diallylamine der allgemeinen Formel (XI)



mit  $R^{27}$  = Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkyl. Besonders bevorzugt ist N,N-Diallylamin und eine Quaternisierung mit Methylchlorid oder Methylsulfat.

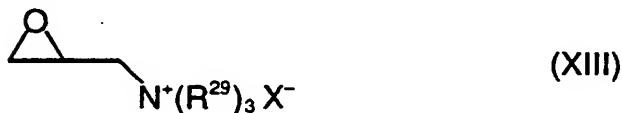
d) Ferner kann (a2) ausgewählt sein aus Verbindungen wie 1,3-Divinylimidazolid-2-on oder N-Disubstituierte Vinylaminen der allgemeinen Formel (XII):



wobei  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $n$  die gleich Bedeutung wie in den Formeln (IVa) und (IVb) haben, und die Reste  $R^{28}$  ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff  $C_1$ - $C_{40}$  linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl,  $C_1$ - $C_{10}$  linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl. Bevorzugt sind Methyl, Ethyl, n-Propyl und Benzyl. Dabei gilt, wenn  $n = 0$ , dass nicht beide Reste  $R^{28}$  gleichzeitig Wasserstoff sind.

## 2) Ungesättigte Säuren

[0046] Quaternäre Amine können durch Umsetzung von Säuren, wie sie beispielsweise durch Verwendung von ungesättigten Säuren wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure als Ausgangsverbindung (a2) eingebracht würden, mit einem quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (XIII) erhalten werden.



[0047] Dabei ist  $R^{29}$  bevorzugt  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkyl. Bevorzugt wird 2,3-Epoxypropyl-trimethylammoniumchlorid bzw. 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid eingesetzt. Die Epoxide der Formel XI können auch in situ durch Umsetzung der entsprechenden Chlorhydrine mit Basen, beispielsweise Natriumhydroxid, erzeugt werden.

[0048] Entsprechend können auch Hydroxy- und/oder Aminogruppen enthaltende Monomere (a2) umgesetzt werden. Bevorzugt sind Hydroxylgruppen der Polyvinylalkohol-Einheiten und Vinylamin-Einheiten, entstanden durch Hydrolyse von Vinylformamid.

[0049] 3) Halogenide radikalisch polymerisierbarer Monomere, wie beispielsweise Halogenalkylacrylate oder Halogenalkylmethacrylate. Bevorzugt sind Chlor-, Brom- oder Iodverbindungen. Beispielhaft jedoch nicht ein-

schränkend sei zu nennen 3-Chlor-2-hydroxypropylacrylat. Die Umsetzung zu quaternären Aminen erfolgt durch Reaktion mit Aminen z.B. Trialkylaminen wie beispielsweise Trimethylamin oder Triethylamin.

[0050] Selbstverständlich können auch Mischungen der jeweiligen Monomeren aus der Gruppe (a2) polymerisiert werden. Am meisten bevorzugte Monomere (a2) umfassen N-Vinylimidazol, N,N-Diallylamin und Aminoethylmethacrylat.

[0051] Die Umsetzung der Verbindungen (a2) zu quaternären Aminen (infolge a2') kann während oder nach der Reaktion erfolgen. Bei einer nachfolgenden Umsetzung kann das intermediäre Polymerisat zunächst isoliert oder – bevorzugt – unmittelbar umgesetzt werden. Die Umsetzung kann vollständig oder teilweise erfolgen. Dabei werden bevorzugt mindestens 10%, besonders bevorzugt mindestens 50%, am meisten bevorzugt mindestens 80% der Verbindung (a2) zu quaternären Aminen (a2') überführt. Der Anteil der Umsetzung zu quaternären Aminen ist bevorzugt um so höher, je geringer die Wasserlöslichkeit des Monomers (a2) ist.

[0052] Die den quaternären Stickstoff enthaltenden polymerisierbaren Monomer (a1) und/oder deren Vorprodukte (a2) können daneben auch in Mischung mit einem oder mehreren, ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Comonomeren (c) und/oder (d) eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt dabei im Endprodukt das molare Verhältnis der Summe der monomeren Einheiten a1 und/oder a2 und ggf. c zu der Summe der Monomeren d mindestens 2 zu 1 beträgt. Bevorzugt beträgt das Verhältnis mindestens 4 zu 1, ganz besonders bevorzugt mindestens 10 zu 1, am meisten bevorzugt mindestens 20 zu 1.

[0053] Als Monomere (c) kommen grundsätzlich alle hydrophilen Monomere mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb von 60 g/l bei 25°C in Frage, die mit den Monomeren (a1) und ggf. (a2) und (d) copolymerisierbar sind. Es handelt sich bevorzugt um ethylenisch ungesättigte Monomere. Verschiedene als Monomere (c) geeignete Monomere sind unter anderem beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, Kapitel "Polyacrylates", S. 157–178, 5. Auflage, 1992, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland.

[0054] Der Begriff ethylenisch ungesättigt bedeutet, dass die Monomere zumindest eine radikalisch polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri- oder tetra-substituiert sein kann.

[0055] Bei den Monomeren (c) handelt es sich vorzugsweise um

- i) N-Vinylactame, bevorzugt mit einem 5 bis 7-Ring, wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam,
- ii) acyclische N-Vinylcarbonsäureamide, bevorzugt mit 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. N-Vinylformamid, N-Ethyl-N-vinylacetamid oder N-Methyl-N-vinylacetamid,
- iii) Hydroxyalkylacrylate, bevorzugt mit 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Butandiolmonoacrylat,
- iv) ethylenisch ungesättigte Amide, wie beispielsweise Acrylamid oder Methacrylamid,
- v) N-Vinylimidazol,
- vi) Ungesättigte Säuren, bevorzugt Carbon- oder Sulfonsäuren, wie beispielsweise Acrylsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure.
- vii) Ungesättigte Amine wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminomethacrylat.

[0056] Ferner können beliebige Mischungen verschiedener Monomere (c) eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Monomere (c) sind N-Vinylactame und N-Vinylimidazol. Ganz besonders bevorzugt ist N-Vinylpyrrolidon.

[0057] Als Monomere (d) kommen grundsätzlich alle hydrophoben Monomere mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C in Frage, die mit den Monomeren (a1) und ggf. (a2) und (c) copolymerisierbar sind. Es handelt sich bevorzugt um ethylenisch ungesättigte Monomere. Verschiedene als Monomere (d) geeignete Monomere sind unter anderem beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, Kapitel "Polyacrylates", S. 157–178, 5. Auflage, 1992, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland.

[0058] Hierbei handelt es sich insbesondere um

- 1) C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, insbesondere die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure. Die Ester können abgeleitet sein von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigt-kettigen oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclischen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexan-1-ol, n-Octanol, n-Decanol, 2-Propylheptan-1-ol, Cyclohexanol, 4-tert.-Butylhexanol oder 2,3,5-Trimethylcyclohexanol. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methyl-ethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, Stearylacrylat, Stearyl(meth)acrylat. Ester können auch von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen abgeleitet sein, so lange sie die Löslichkeitsanforderungen für Monomere (d) genügen. Beispielhaft seien Ester von Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol, (Alkyl)Polyethylenglykolen, (Alkyl)Polypropylenglykolen oder ethoxylierten Fettalkoholen, beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalko-

holen umgesetzt mit 1 bis 200 Ethylenoxid-Einheiten zu nennen.

2) Di- $C_1$ - $C_{10}$ -alkylester ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure mit den oben unter 1) genannten  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkanolen oder  $C_5$ - $C_{10}$ -Cycloalkanolen, z.B. Maleinsäure-dimethylester oder Maleinsäuredi-n-butylester

3) Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylene, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere. Besonders bevorzugt sind vinylaromatische Verbindungen wie Styrol und alpha-Methylstyrol, die gegebenenfalls am aromatischen Ring einen oder mehrere Substituenten aufweisen können, die bevorzugt ausgewählt sind unter  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogenatomen, insbesondere Chlor, und/oder Hydroxylgruppen.

4) Vinyl-, Vinyliden- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Allylchlorid.

5) Vinyl-, Allyl- und Methallylester von  $C_1$ - $C_{40}$  linearen,  $C_3$ - $C_{40}$  verzweigt-kettigen oder  $C_3$ - $C_{40}$  carbocyclische Carbonsäuren aliphatischer, gesättigter oder ungesättigter Natur. Als Carbonsäuren bevorzugt sind z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Undecylensäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinensäure, Cerotinsäure sowie Melissensäure. Bevorzugt werden Vinylester der oben genannten  $C_1$ - $C_{12}$ -Carbonsäuren, insbesondere der  $C_1$ - $C_6$ -Carbonsäuren, verwendet. Ganz besonders bevorzugt sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinylaurat und Vinylstearat sowie die entsprechenden Allyl- und Methallylester. Am meisten bevorzugt ist Vinylacetat.

6) Vinyl-, Allyl- und Methallylether linearer oder verzweigter, aliphatischer Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen, z.B. Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyldecylether, Vinylhexadecylether und Vinylstearylether.

7) Monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, sofern sie eine Löslichkeit in Wasser von unter 60 g/l bei 25°C aufweisen, wie beispielsweise Acrylamidoglycolsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure.

[0059] Ferner können beliebige Mischungen verschiedener Monomere (d) eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Monomere (d) sind Vinylacetat, Methylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat.

[0060] Zusätzlich zu den oben genannten Comonomeren können als Comonomere (c) oder (d) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden, wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind. Des weiteren können fluorhaltige Monomere, wie sie beispielsweise in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder alleine eingesetzt werden. Die Zuordnung zu den Gruppen (c) oder (d) erfolgt entsprechend ihrer Löslichkeit.

[0061] Dem Fachmann ist bewusst, dass ein Monomer (a2) in die Gruppe der Monomere (c) oder (d) fallen kann, solange (a2) nicht in ein quaternäres Amin (a2') umgesetzt wurde.

[0062] Die basischen Monomere (c) oder (d) können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

[0063] Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z.B.: Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan), sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, verwendet werden.

[0064] Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikonverbindungen eingesetzt werden.

[0065] Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

[0066] Als Monomere (a1), (a2), (c) oder (d) können auch vernetzende Monomere eingesetzt werden, beispielsweise Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Vinylether oder Allylether. Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen. Ferner geeignet sind Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen, wie zum Beispiel 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan. Ferner sind Triallylamin, N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen. Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

[0067] Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallyl-ammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt wor-

den sind.

[0068] Ein ganz besonders bevorzugter Vernetzer ist Divinylethylenharnstoff.

[0069] Die vernetzenden Monomeren werden in einer Menge von kleiner als 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Ausgangsstoffe a) bis d), eingesetzt. Besonders bevorzugt werden weniger als 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% vernetzendes Monomer eingesetzt.

[0070] Bei der Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können gegebenenfalls auch andere Polymere, wie zum Beispiel Polyamide, Polyurethane, Polyester, Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, zugegen sein. Beispiele für solche zum Teil auch in der Kosmetik eingesetzten Polymeren sind die unter den Handelsnamen bekannten Polymere Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ VBM, Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ oder Eastma AQ™. Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

[0071] Die erfindungsgemäßen Comonomere (c) und/oder (d) können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig mit Säuren oder Basen neutralisiert werden, um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

[0072] Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkalihydroxide sowie Ammoniak, organische Basen wie Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl]amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-Propandiol sowie Diamine, wie zum Beispiel Lysin, verwendet werden.

[0073] Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren der Komponente a1) in Gegenwart der polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (b) sowohl mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren als auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, polymerisiert werden.

[0074] Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfid, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfonat.

[0075] Bevorzugt werden organische Peroxide eingesetzt.

[0076] Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen bezogen auf die eingesetzten radikalisch polymerisierbaren Monomeren (a1, a2, c, d) liegen zwischen 0,01 und 100 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew.-%.

[0077] Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 140°C, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 110°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, vorzugsweise zwischen 1 und 5 bar, ablaufen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur so gewählt, dass sie zumindest der Schmelztemperatur der polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (b) unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen entspricht, so dass die Reaktion in einer Schmelze von (b) durchgeführt werden kann.

[0078] Die Polymerisation kann beispielsweise als Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden, ohne dass die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind. Bevorzugt ist die Polymerisation in Substanz, wobei die Polymerisation von a1 und ggf. a2, c und/oder d in Gegenwart von b durchgeführt wird. Dabei ist der Gehalt an Wasser im Reaktionsgemisch während der Polymerisation bevorzugt kleiner als 20 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner als 10 Gew.%, am meisten bevorzugt kleiner als 5 Gew.%. Bevorzugt wird unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen gearbeitet und eine Polymerisation in Substanz durchgeführt. "Im wesentlichen wasserfrei" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass neben dem in den Ausgangsprodukten enthaltenen Wasser kein zusätzliches Wasser in das Reaktionsgemisch eingebracht wird. "Während der Polymerisation" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die radikalische Polymerisation der radikalisch polymerisierbaren Monomere noch nicht abgeschlossen ist. Dabei wird eine Polymerisation solange als nicht abgeschlossenen betrachtet, solange der Gehalt an Restmonomeren im Vergleich zu der Ausgangsmenge an Monomeren noch größer ist als 50%, bevorzugt größer als 30%, besonders bevorzugt größer als 10%, ganz besonders bevorzugt größer als 5%, am meisten bevorzugt größer als 2%. Nach Abschluss der Polymerisation gemäß obiger Definition ist es möglich dem Reaktionsgemisch Wasser auch in höheren Mengen (d.h. zu mehr als 20 Gew% am Reaktionsgemisch) zuzusetzen.

[0079] Bei der besonders bevorzugten Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, dass man mindestens ein Monomer der Gruppe (a1) und/oder (a2) und/oder eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen (c) und/oder (d) in einem polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamin (b) löst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10% des zu polymerisierenden Gemisches aus dem polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamin (b), mindestens einem Monomeren der Gruppe (a1) und/oder (a2), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen (c) und/oder (d) und Initiator vorlegt, das Gemisch auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die Polymerisate können – am meisten bevorzugt – auch dadurch erhalten werden, dass man das polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamin (b) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe (a1) und/oder (a2), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen (c) und/oder (d) und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

[0080] Für die Polymerisation können Emulgatoren zugesetzt werden. Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nicht-ionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 18 liegt. Zur Definition des HLB-Werts wird auf die Veröffentlichung von Griffin WC (1954) J Soc Cosmetic Chem Band 5, S. 249 hingewiesen. Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Polymerisat, beträgt 0 bis 10 Gew.-%. Vorzugsweise werden für die Polymerisation keine Tenside zugesetzt.

[0081] Die Polymerisationen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können in Gegenwart mindestens eines nicht-wässrigen, organischen Lösungsmittels oder in Mischungen aus mindestens einem organischen Lösemittel und Wasser durchgeführt werden. Bevorzugt verwendet man pro 100 Gew.-Teile der Summe der Edukte (a1 und/oder a2, b, und gegebenenfalls c und d) 5 bis 2000, vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan.

[0082] Bevorzugt sind Polymerisate nach den oben beschriebenen Maßgaben, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 1) 2 bis 60 Gew.-% mindestens eines Monomers (a1) mit quaternären Aminogruppen und
- 2) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c) und
- 3) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (d) in Gegenwart von
- 4) 40 bis 98 Gew.-% mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b),

wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew.% der einzelnen Komponenten a1 bis d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

[0083] Besonders bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 1) 3 bis 30 Gew.-% mindestens eines Monomers mit quaternären Aminogruppen (a1) und
- 2) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c) und
- 3) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (d) in Gegenwart von
- 4) 70 bis 97 Gew.-% mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b),

wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew. der einzelnen Komponenten a1–d auf jeweils 100% addieren.

[0084] Ganz besonders bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 1) 4 bis 12 Gew. mindestens eines Monomers mit quaternären Aminogruppen (a1) und
- 2) 0 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c)
- 3) 0 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren in (d) Gegenwart von
- 4) 88 bis 96 Gew.-% mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b),

wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew. der einzelnen Komponenten a1 und b auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

[0085] Die K-Werte der Polymerisate sollen im Bereich von 10 bis 300, bevorzugt 11 bis 100, besonders bevorzugt 15 bis 60 liegen. Der jeweils gewünschte K-Wert lässt sich in an sich bekannter Weise durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen. Die K-Werte werden bestimmt nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64, und 71 bis 74 (1932) in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen. Auch andere Lösemittel anstelle von N-Methylpyrrolidon können verwendet werden. Besonders bevorzugt ist Ethanol. Die oben angegebenen Grenzen beziehen sich bevorzugt auf die Bestimmung 1%iger Polymerlösungen in Ethanol.

[0086] Nach der Umsetzung können die Polymerlösungen zur Entfernung von beispielsweise Restmonome-

ren wasserdampfdestilliert werden. Nach der Wasserdampfdestillation erhält man je nach Menge der quaternisierten Aminogruppen und der Art des polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b) wässrige Lösungen oder Dispersionen. Der Erhalt wässriger Lösungen ist bevorzugt. Vorteilhafterweise werden den erfindungsgemäßen Polymerisaten aus Gründen einer besseren Handhabbarkeit nach Beendigung der Polymerisation Wasser zugesetzt. Dabei beträgt der Gehalt an Polymerisat bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%.

[0087] Die Polymerisate können durch verschiedene Trocknungsverfahren wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Als Trocknungsverfahren wird bevorzugt die Sprühtrocknung eingesetzt. Aus dem so erhaltenen Polymer-Trockenpulver lässt sich durch Lösen bzw. Redispersieren in Wasser erneut eine wässrige Lösung bzw. Dispersion herstellen. Die Überführung in Pulverform hat den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit sowie eine geringere Neigung für Keimbefall.

[0088] Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamine enthaltenden Polymerisate können vorteilhaft zu zahlreichen Zwecken verwendet werden. Beispielshaft seien genannt eine Verwendung

- a) in kosmetischen Zubereitungen
- b) in Arzneimitteln und anderen therapeutisch-medizinischen Zubereitungen
- c) in Formulierungen für Reinigungsmittel, Desinfektionsmitteln oder Geschirrspülmittel.
- d) in Textil- und/oder Teppichpflegemitteln z.B. in Weichspülern oder in Wasch- und Pflegemitteln
- e) als Stabilisatoren für beispielsweise Dispersionen z.B. bei der Durchführung von Polymerisationen in wässriger Lösung oder Emulsion
- f) als Stabilisator für die Herstellung fotografischer Emulsionen
- g) als Flockungsmittel beispielsweise bei der Abwasserbehandlung
- h) als Hilfsmittel zur Papierherstellung insbesondere zur Herstellung von Papieren für die Verwendung in "Ink Jet" Verfahrens
- i) in der Färbindustrie als Zusatz zu Farben oder Tinten
- j) als Feuchthaltemittel oder Gelbildner
- k) als Gelantineersatzstoff
- l) als Verdickungsmittel
- m) als Dehydrierungsmittel

[0089] Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyalkylenoxid- bzw. Polyglycerin-haltigen Polymerisate eignen sich insbesondere hervorragend zur Verwendung in kosmetischen Zubereitungen, besonders bevorzugt in haarkosmetischen Formulierungen.

[0090] Die polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine und insbesondere die erfindungsgemäßen Polymerisate zeigen überraschenderweise hervorragende konditionierende Wirkungen in haarkosmetischen Anwendungen. Am meisten bevorzugt ist daher die Verwendung als Konditioniermittel.

[0091] Konditioniermittel meint Substanzen mit einer Affinität zu Keratin. Bevorzugt enthalten haarkosmetischen Formulierungen Konditioniermittel in Konzentrationen unter 1 Gew.-%, bevorzugt unter 0,5% Gew.-%.

[0092] Der Begriff der kosmetischen Formulierungen ist breit zu verstehen und meint all solche Zubereitungen, die sich zum Auftragen auf Haut und/oder Haare und/oder Nägel eignen und einen anderen als einen ausschließlich medizinisch-therapeutischen Zweck verfolgen.

[0093] Haarkosmetische Formulierungen umfasst insbesondere Stylingmittel und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarschäume (engt. Mousses), (Haar)gelen oder Haarsprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoos, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Haarfärbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert werden.

[0094] Weitere kosmetische Zubereitungen umfassen beispielsweise Conditioner für die Haut, z.B. in Haut- bzw. Körperpflegemitteln, Schaum- und Duschbädern. Ferner umfasst ist die Verwendung in der Mundhygiene und anderen Hygiene-Formulierungen, in Anti-Aknemitteln, in Sonnenschutzmitteln, in Bräunungsmitteln, in pigment-haltigen Formulierungen der dekorativen Kosmetik, in Antifaltenmitteln, in Hautstraffungsmitteln, in Deodorantien.

[0095] Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform

- a) 0,05–20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 20–99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0–79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

[0096] Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

[0097] Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.

[0098] Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

[0099] Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset® P.U.R.) und Polyhamstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, Strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM).

[0100] Weiterhin umfasst die Gruppe der zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten geeigneten Polymere beispielhaft Balance® CR (National Starch; Acrylatcopolymer), Balance® 0/55 (National Starch; Acrylatcopolymer), Balance® 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylen/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP/National Starch; VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylatcopolymer), Allianz LT-120 (ISP/Rohm & Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylat-Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloyl ethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloyl-ethyl N-oxid/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure) in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octyl-acrylamid/Acrylat/Butylamino-ethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinyl caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Acudyne® 258 (Rohm & Haas; Acrylat/Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset® PUR (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman AQ48 (Eastman).

[0101] Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

[0102] Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

[0103] Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

[0104] Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

[0105] Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

[0106] Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

[0107] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Zubereitungen

- a) 0,1–10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 20–99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0–70 Gew.-% eines Treibmittels
- d) 0–20 Gew.-% weitere Bestandteile



[0108] Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

[0109] Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält

- a) 0,1–10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 55–94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 5–20 Gew.-% eines Treibmittels
- d) 0,1–5 Gew.-% eines Emulgators
- e) 0–10 Gew.-% weitere Bestandteile

[0110] Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphoter sein.

[0111] Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z.B. Laureth-4; Cetethe, z.B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetylether; Cetearethe, z.B. Cetheareth-25, Polyglycolfettsäureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.

[0112] Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyldimethyl-2-hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).

[0113] Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefin sulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

[0114] Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- a) 0,1–10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 60–99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0,05–10 Gew.-% eines Gelbildners
- d) 0–20 Gew.-% weitere Bestandteile

[0115] Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z.B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (and) Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (and) Propylene Glycole Dicaprate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

[0116] Die erfindungsgemäßen Polymerisate können auch in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel eingesetzt werden. Als Konditioniermittel eignen sich insbesondere Polymere mit kationischer Ladung. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,05–10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates,
- b) 25–94,95 Gew.-% Wasser
- c) 5–50 Gew.-% Tenside,
- d) 0–5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- e) 0–10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

[0117] Ganz besonders bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,1–1 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates,
- b) 54–93,9 Gew.-% Wasser
- c) 6–40 Gew.-% Tenside,
- d) 0 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- e) 0– Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

[0118] Am meisten bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,2–0,5 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates,
- b) 55,5–93,8 Gew.-% Wasser
- c) 6–40 Gew.-% Tenside,
- d) 0 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels



e) 0–5 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

[0119] In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

[0120] Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

[0121] Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

[0122] Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate. Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

[0123] Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

[0124] Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

[0125] In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

#### Ausführungsbeispiele

[0126] Nachfolgende Beispiele belegen die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate.

[0127] Eingesetzt wurden:

- a) Vinylimidazol quaternisiert mit Dimethylsulfat, 45%ige Lösung in Wasser (infolge "QVIXDMS")
- b) Diallyldimethylammoniumchlorid, 65%ige Lösung in Wasser (infolge "DADMAC")
- c) Tetronic® 90R4 (BASF Aktiengesellschaft): Nichtionisches, tetrafunktionelles Blockcopolymer, erhalten durch sequentielle Addition von Ethylenoxid und Propylenoxid an Ethylendiamin Mittleres Molekulargewicht von ca. 7000 g/mol. Der Ethylenoxid Anteil beträgt ca. 40 Gew.-% des (fertigen) Polymers.
- d) Pluriol® E 600 Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 600
- e) tert.-Butylperoxyethylhexanoat

Beispiel 1: Herstellung eines kationischen Polymerisates basierend auf polyoxyalkylen-substituierten Alkyldiaminen (Tetronic® 90R4)

[0128] Hergestellt wurde ein kationisches Polymerisat mit der mengenmäßigen Zusammensetzung Tetronic® 90R4:QVIXDMS:DADMAC = 92:7:1. Als Monomere (a1) wurden QVIXDMS und DADMAC im Verhältnis 7:1 eingesetzt. Der Wassergehalt während der Polymerisation betrug 7 Gew.-%.

			Einsatzstoffkonz
Vorlage	Tetronic® 90R4	152,3 g	100 %
	Zulauf 1	8,0 g	
Zulauf 1	QVIXDMS 45 %	26,2 g	45 %
	DADMAC 65 %	2,6 g	65 %
Zulauf 2	Pluriol E 600	30,0 g	100 %
	tert.-Butylperoxyethylhexanoat	1,35 g	100 %
Zulauf 3	VE-Wasser	120,0 g	100 %

[0129] Die Reaktion wurde in einer 2 l Glasapparatur (HWS) mit Ankerrührer und Temperaturkontrolle (innen) durchgeführt. Die Vorlage wurde mit dem flüssigen Produkt Tetronic® 90R4 und einer Teilmenge des Zulaufs 1 gefüllt und dann auf 85°C aufgeheizt. Bei 80°C wurden 8 g des Zulaufs 2 zugeben und anschließend 4 Minuten gewartet. Dann wurden die Zulaufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Der Zulauf 1 wurde über 6 h, der Zulauf 2 parallel dazu auch über 6 h zugegeben. Dann wurde 2 h bei 85°C nachpolymerisiert.

[0130] Anschließend wurde auf Raumtemperatur gekühlt und mit Zulauf 3 verdünnt. Beurteilung der Eigenschaften siehe unten.

#### Beispiel 2: Vergleich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate

[0131] Geprüft wurden die Eignung von Tetronic® 90R4 sowie dem modifizierten Tetronic® 90R4 gemäß Beispiel 1 als Konditioniermittel. Die Polymerisate wurden in einer Tensidlösung-Rezeptur mit nachfolgender Zusammensetzung eingesetzt:

- 40,0% Texapon NSO (Sodium Laureth Sulfat Lösung 28%; Cognis)
- 10,0% Tego-Betain L7 (Cocamidopropyl Betain Lösung 30%; Goldschmidt)
- 0,5% Polymerisat (Feststoffgehalt)
- add 100% Wasser

#### i) Bestimmung der Kämmbarkeit

[0132] Die Bestimmung der Kämmbarkeit erfolgte durch fachlich ausgebildetes Personal. Die folgende Arbeitsanleitung beschreibt die Vorgehensweise zur Bestimmung der Nass- und Trockenkämmbarkeit von Haaren nach der Behandlung mit Konditioniermitteln. Alle Messungen werden im Klimaraum bei 65% relativer Feuchte und 21°C durchgeführt.

#### Haare:

- a) europäisch, gebleicht: Haartressen der Fa. Wernesgrün (Bleichung siehe unten)
- b) asiatisch, unbehandelt: Haartressen der Fa. Wernesgrün mit gesplissten Spitzen

[0133] Folgende Prüfungen werden durchgeführt:

- Nasskämmbarkeit nach Shampooanwendung an europäischen, gebleichten Haaren
- Trockenkämmbarkeit nach Shampooanwendung an asiatischen Haaren

#### Vorbehandlung/Reinigung der Haare:

[0134] Vor der Erstbenutzung werden die asiatischen Haartressen in einem Lösungsmittelgemisch (Ethanol/Isopropanol/Aceton/Wasser 1:1:1:1) gereinigt bis die Haare im trockenen Zustand sauber (d.h. nicht mehr verklebt) aussehen. Anschließend werden die Haare mit Natriumlaurylsulfat gewaschen.

[0135] Die europäischen Haare werden danach mit einer Bleichpaste (7,00 g Ammoniumcarbonat, 8,00 g Calciuncarbonat, 0,50 g Aerosil 200, 9,80 g Wasserstoffperoxid (30%ig), 9,80 g Vollentsalztes Wasser) behandelt. Die Haartressen werden in die Bleichpaste vollständig eingetaucht, so dass eine umfangreiche Benetzung der gesamten Haaroberfläche gewährleistet ist. Anschließend werden die Tressen zwischen den Fingern abgestreift um die überschüssige Bleichpaste zu entfernen. Die Einwirkzeit, des somit verbleibenden Bleichmittels auf dem Haar, wird dem Grad der benötigten Schädigung angepasst, beträgt in der Regel 15 bis 30 Minuten, kann aber bedingt durch die Haarqualität schwanken. Danach werden die gebleichten Haartressen unter

fließendem Leitungswasser gründlich (2 Minuten) gespült und mit Natriumlaurylathersulfat gewaschen. Anschließend sollten die Haare wegen der sogenannten schleichenden Bleiche kurz in einer wässrigen, sauren Lösung (z.B. Citronensäure) eingetaucht und mit Leitungswasser nachgespült werden.

#### Anwendungen:

[0136] In das Haar wird 1 Minute in die zu testende Tensidformulierung getaucht, 1 Minute shampooiert und anschließend 1 Minute unter fließendem Trinkwasser (handwarm) ausgespült.

#### I) Nasskämmbarkeit

[0137] Vorbehandlung: Die gewaschenen Haare werden über Nacht im Klimaraum getrocknet. Vor der Messung werden sie zweimal mit Texapon NSO insgesamt 1 Minute shampooiert und 1 Minute ausgespült, damit sie definiert nass, d.h. gequollen sind. Vor Beginn der Messung wird die Tresse so vorgekämmt, bis keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und somit bei wiederholtem Messkämmen eine konstante Kraftaufwendung erforderlich ist.

[0138] Bestimmung der Nasskämmbarkeit: Nach der Vorbehandlung werden die Haare je nach gewünschter Anwendung behandelt. Die Beurteilung der Nasskämmbarkeit erfolgt sensorisch durch fachlich geschultes Personal.

#### II) Trockenkämmbarkeit

[0139] Vorbehandlung: Die gewaschenen Haare werden über Nacht im Klimaraum getrocknet. Vor Beginn der Messung wird die Tresse so vorgekämmt, bis keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und somit bei wiederholtem Messkämmen eine konstante Kraftaufwendung erforderlich ist.

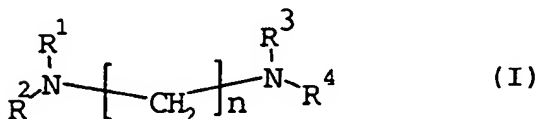
[0140] Bestimmung der Trockenkämmbarkeit: Nach der Vorbehandlung werden die Haare je nach gewünschter Anwendung behandelt und über Nacht getrocknet. Die Beurteilung der Trockenkämmbarkeit erfolgt sensorisch durch fachlich geschultes Personal.

[0141] Das erfindungsgemäße Polymerisat liefert, die Nasskämmbarkeit, insbesondere aber die Trockenkämmbarkeit betreffend, hervorragende Resultate. Ein weiterer Vorzug ist, dass mit dem erfindungsgemäßen Polymerisat auch klare (Wasch-)Formulierungen möglich sind.

	Tetronic® 90R4	Modifiziertes Tetronic® 90R4 aus Beispiel 1
Kämmkraftabnahme Nass (europ. Haar)	Ausreichend (0)	Gut (+)
Kämmkraftabnahme Trocken (asiat. Haar)	Sehr gut (+++)	Sehr gut (+++)
Tensidlösung 0,5 % Wirkstoff	klar	klar

#### Patentansprüche

1. Verwendung von – gegebenenfalls modifizierten – Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiaminen (b), der allgemeinen Formel I:



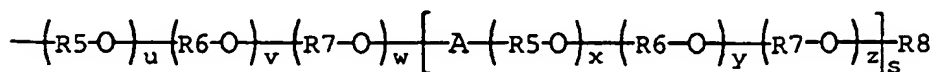
wobei n einen Wert von 1 bis 6 annehmen kann und die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Polyoxyalkylen-Reste darstellen, die mindestens eine Struktureinheit enthalten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>9</sup>)-O- und -CH<sub>2</sub>-CHOR<sup>10</sup>-CH<sub>2</sub>-O-, mit

R<sup>9</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl;

R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, R<sup>9</sup>-C(=O)-, R<sup>9</sup>-NH-C(=O)-,

in konditionierenden oder haarfestigenden haarkosmetischen Formulierungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> ausgewählt sind aus Polyoxyalkylen-Resten der allgemeinen Formel II:



(II)

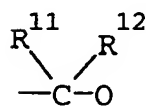
in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>9</sup>)-, -CH<sub>2</sub>-CHOR<sup>10</sup>-CH<sub>2</sub>-;

R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, R<sup>9</sup>-C(=O)-, R<sup>9</sup>-NH-C(=O)-;

R<sup>9</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl;

R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, R<sup>9</sup>-C(=O)-, R<sup>9</sup>-NH-C(=O)-;

$$A-C(=O)-O, -C(=O)-B-C(=O)-O, -CH_2-CH(-OH)-B-CH(-OH)-CH_2-O, -C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O,$$


B -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, Arylen, ggf. substituiert;

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C1-C24-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Hydroxyalkyl, Benzyl oder Phenyl;

s 0 bis 1000;

t 1 bis 12:

u 1 bis 5000:

v 0 bis 5000;

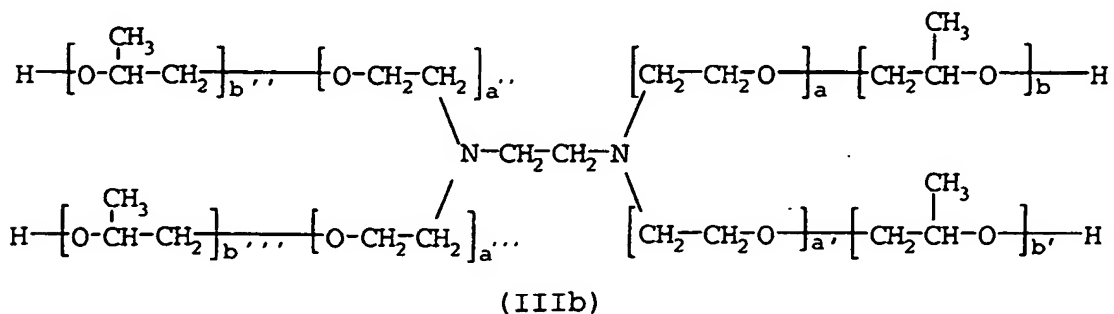
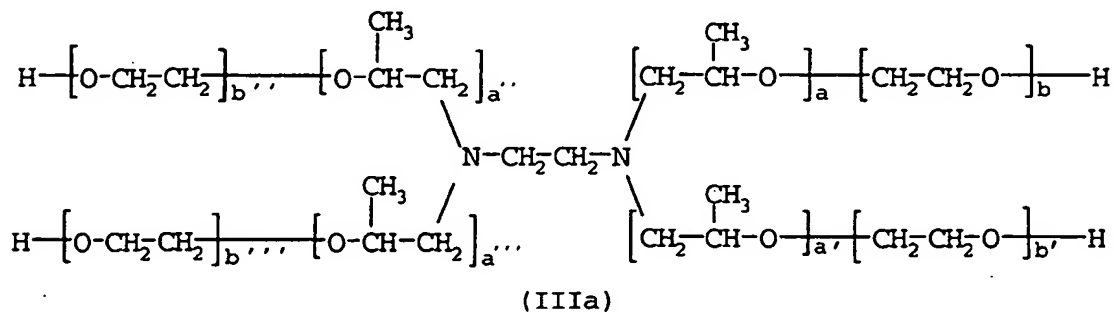
w 0 bis 5000;

x 0 bis 5000:

y 0 bjs 5000:

z 0 bis 5000.

3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel I ausgewählt aus Blockcopolymeren der allgemeinen Formel IIIa oder IIIb



und wobei die Indizes a, a', a'', a''', b, b', b'' und b''' jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 1 und 1000 annehmen können.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiaminen (b) modifiziert ist durch radikalische Polymerisation von mindestens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer in Gegenwart des besagten Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b).

5. Verwendung nach einem der Anspruch 4, wobei mindestens ein quaternären Stickstoff enthaltendes radikalisch polymerisierbares Monomer (a1) und/oder ein direktes Vorprodukt (a2) desselben in Gegenwart mindestens eines der polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (b) und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C radikalisch polymerisiert werden.

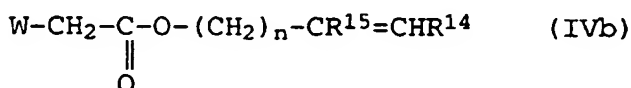
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gewichts% beträgt.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 6, wobei bei Verwendung eines Vorproduktes (a2) dieses im Anschluss an oder während der Polymerisation zumindest teilweise in eine Verbindung mit quaternärem Stickstoff (a2') umgesetzt wird.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei das Monomer (a1) und/oder die Verbindung (a2') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus quaternären Vinylaminen, N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate, N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylamide und -methacrylamide, 3-Alkyl-1-vinylimidazolen, 3-Aryl-1-vinylimidazolen, quaternären Vinylpyridinen und quaternären Diallylaminen, sowie der Salzen.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 9, wobei das Monomer (a1) und/oder die Verbindung (a2') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

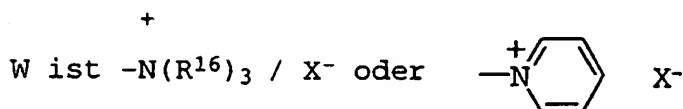
a) quaternäre Vinylaminen der allgemeinen Formeln (IVa) oder (IVb)



wobei

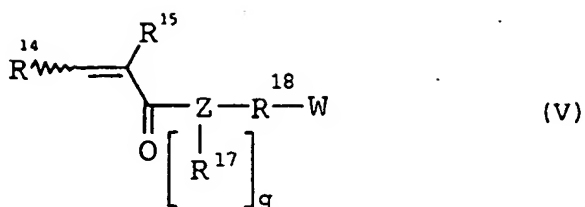
R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl, und

n ist 0, 1 oder 2, und



wobei die Reste R<sup>16</sup> identisch oder verschieden ausgewählt werden können aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl, C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethyl-aminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl, und wobei X<sup>-</sup> ein Anion ist,

b) N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylaten oder -methacrylaten, N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylamiden oder -methacrylamiden der allgemeine Formel (V)



wobei

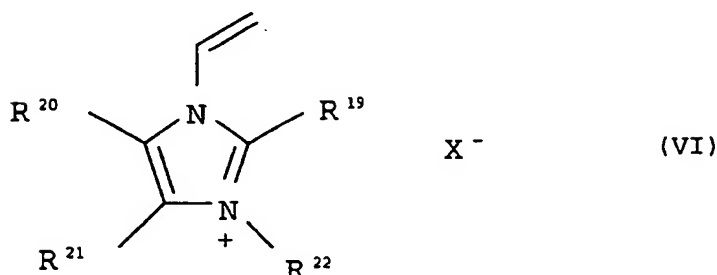
$R^{14}$ ,  $R^{15}$  und W die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel IVa und IVb haben, und

$R^{17}$  = Wasserstoff oder Methyl,

$R^{18}$  = Alkylen oder Hydroxyalkylen mit 1 bis 24 C-Atomen,

Z = Stickstoff für  $g = 1$  oder Sauerstoff für  $g = 0$ ,

c) quaternären N-Vinylimidazolen der allgemeinen Formel (VI)



wobei

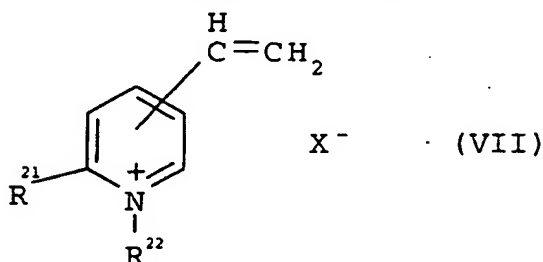
$R^{19}$  bis  $R^{21}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

$R^{22}$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

und  $X^-$  für ein Anion

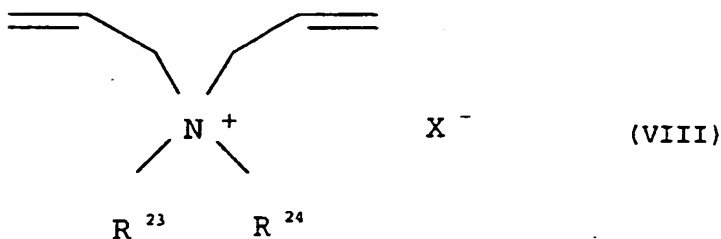
steht,

d) quaternären Vinylpyridinen der allgemeinen Formel (VII)



wobei  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $X^-$  die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel (VI) haben,

e) quaternären Diallylaminen der allgemeinen Formel (VIII)



wobei  $R^{23}$  und  $R^{24}$  jeweils und unabhängig voneinander  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkyl sein können und  $X^-$  für ein Anion steht.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 10, wobei das Monomere (a1) und/oder die Verbindung (a2') ausgewählt ist aus N,N,N-Trimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(Trimethylamino)propyl]me-

thacrylamid und N-[3-(Trimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(Trimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Trimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(Triethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Triethylamino)propyl]acrylamid, (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylamin, (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylamin, 3-Methyl-1-vinylimidazol und N,N-Dimethyl-N,N-diallylamin.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 11, wobei die Polymerisate ausgehend von Mischungen aus 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid als Komponente (a1) erhältlich sind.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 12, wobei das Monomer (a2) ausgewählt ist aus radikalisch polymerisierbaren ungesättigten primären, sekundären und tertiären Aminen, ungesättigten Säuren und ungesättigten Halogeniden.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 12, wobei das Monomer (c) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Vinylactamen, N-Vinylcarbonsäureamiden, Hydroxyalkylacrylaten, ethylenisch ungesättigte Amiden, Vinylimidazolen, ungesättigte Säuren und ungesättigten Aminen.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 13, wobei das Monomer (c) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Ethyl-N-vinylacetamid oder N-Methyl-N-vinylacetamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Butandiolmonoacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylimidazol, Acrylsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Dimethylaminoethylacrylat und Dimethylaminomethacrylat.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 14, wobei das Monomer (d) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkylester ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, Vinyl-, Vinyliden- oder Allylhalogenide, Vinyl-, Allyl- und Methallylester von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigt-kettigen oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclische Carbonsäuren aliphatischer, gesättigter und ungesättigter Natur, Vinyl-, Allyl- und Methallylether linearer oder verzweigter, aliphatischer Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen.

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 15, wobei das Monomer (d) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, Stearylacrylat, Stearyl(meth)acrylat, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Allylchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylmethylether, Vinylolether, Vinyldodecylether, Vinylhexadecylether, Vinylstearylether, Acrylamidoglycolsäure, Fumarsäure und Crotonsäure.

17. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 16, wobei die Mengenverhältnisse

a1) 2-60 Gew.-%

b) 40-98 Gew.-%

c) 0-30 Gew.-%

d) 0-30 Gew.-%

betragen und sich die Gew.% der einzelnen Komponenten a1, b und gegebenenfalls c und d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 17, wobei die Mengenverhältnisse

a1) 3-30 Gew.-%

b) 70-97 Gew.-%

c) 0-15 Gew.-%

d) 0-15 Gew.-%

betragen und sich die Gew.% der einzelnen Komponenten a1, b und gegebenenfalls c und d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 18, wobei die Mengenverhältnisse

- a1) 4–12 Gew.-%
- b) 88–96 Gew.-%
- c) 0 Gew.-%
- d) 0 Gew.-%

betragen und sich die Gew. der einzelnen Komponenten a1 und b auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

20. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei die konditionierende oder haarfestigende haarkosmetische Formulierung ein e) Haarkur, Haarschaum (engl. Mousse), (Haar)gel, Haarspray, Haarlotion, Haarspülung, Haarshampoo, Haaremulsion, Spitzenfluid, Haarfärbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-Präparat, Conditioner oder Festigerlotion ist.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei die konditionierende haarkosmetische Formulierung ein konditionierendes Haarschampoo ist.

22. Polymerisat erhältlich durch radikalische Polymerisation von mindestens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer in Gegenwart mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b) entsprechend den Definitionen in einem der Ansprüche 1 bis 3.

23. Polymerisat nach Anspruch 22, erhältlich durch Polymerisation von mindestens einem kationischen, quarternären, radikalisch polymerisierbaren Monomer (a1) entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 9 bis 11 und/oder seiner Vorstufe entsprechend der Definition in Anspruch 12

in Gegenwart mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b) entsprechend den Definitionen in einem der Ansprüche 1 bis 3 und

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 13 oder 14 und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 15 oder 16.

24. Polymerisat nach einem der Ansprüche 22 oder 23 wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gewichts% beträgt.

25. Polymerisat nach einem der Ansprüche 22 bis 24, wobei die Zusammensetzung des Polymerisates wie in einem der Ansprüche 17 bis 19 definiert ist.

26. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten, nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass

mindestens ein kationisches, quarternäres radikalisch polymerisierbares Monomer (a1) entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 9 bis 11 und/oder seiner Vorstufe entsprechend der Definition in Anspruch 12 in Gegenwart mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b) entsprechend den Definitionen in einem der Ansprüche 1 bis 3 und

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 13 oder 14 und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C, entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 15 oder 16 polymerisiert wird.

27. Verwendung eines Polymerisates gemäß einem der Ansprüche 22 bis 25 in kosmetischen Formulierungen.

28. Haarkosmetische Formulierung enthaltend

- a) 0,05–20 Gew.-% eines Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 22 bis 25
- b) 20–99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0–79,05 Gew.-% weitere Bestandteile

29. Shampooformulierung enthaltend

- a) 0,05–10 Gew.-% eines Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 22 bis 25,
- b) 25–94,95 Gew.-% Wasser
- c) 5–50 Gew.-% Tenside,
- d) 0–5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels



e) 0–10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

30. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt sind:

- a) 0,1–10 Gew.-% eines Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 22 bis 25
- b) 55–94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 5–20 Gew.-% eines Treibmittels
- d) 0,1–5 Gew.-% eines Emulgators
- e) 0–10 Gew.-% weiterer Bestandteile

31. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt ist:

- a) 0,1–10 Gew.-% eines Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 22 bis 25
- b) 60–99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0,05–10 Gew.-% eines Gelbildners
- d) 0–20 Gew.-% weitere Bestandteile

32. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt ist:

- a) 0,05–10 Gew.-% eines Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 22 bis 25,
- b) 25–94,95 Gew.-% Wasser
- c) 5–50 Gew.-% Tenside
- d) 0–5 Gew.-% eines weiteren Konditionierungsmittels
- e) 0–10 Gew.-% weiterer kosmetische Bestandteile

Es folgt kein Blatt Zeichnungen